

PREPARATION OF (METH)ACRYLATE-BASED POLYMER HAVING HYDROXYL GROUP AT TERMINAL

Patent number: JP11080249
Publication date: 1999-03-26
Inventor: KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **International:** C08F8/00; C08F4/00; C08F4/06; C08F20/12; C08G18/62; C08G18/83; C08L83/05
- **European:**
Application number: JP19970325857 19971127
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11080249

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a (meth)acrylate-based polymer having hydroxyl groups at terminals in high proportions, a curable composition using the polymer, a method of preparing a polymer derived from the polymer having alkenyl or cross-linkable silyl groups at terminals and a curable composition containing the same as a main component.

SOLUTION: A halogen atom in a (meth)acrylate-based polymer having a terminal structure represented by the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{<1>})(\text{CO}_2\text{R}_{<2>}\text{X})$ (wherein $\text{R}_{<1>}$ is H or a methyl group; $\text{R}_{<2>}$ is 1-20C alkyl, 6-20C aryl or 7-20C aryl; and X is Cl, Br or I), which is obtained by polymerizing a (meth)acrylate-based monomer using organic halides or halogenated sulfonyl compounds as an initiator and metal complexes having VIII, IX, X, XI-group metals of the periodic table as a central metal as a catalyst is converted to a hydroxyl group- containing substituent.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80249

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00
4/00		4/00
4/06		4/06
20/12		20/12
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-325857	(71) 出願人	000000941 鎢源化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月27日	(72) 発明者	日下部 正人 神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鎢源化学工業総合 研究所神戸研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-317195	(72) 発明者	北野健一 神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鎢源化学工業総合 研究所神戸研究所内
(32) 優先日	平8(1996)11月28日	(72) 発明者	中川佳樹 神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鎢源化学工業総合 研究所神戸研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-184684		
(32) 優先日	平9(1997)7月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の

製造方法

(57) 【要約】

【課題】末端に水酸基を高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法、それら重合体を用いた硬化性組成物、ならびに、前記重合体から誘導される、末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体の製造方法、および、それらを主成分とする硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、水酸基含有置換基に変換することにより、該重合体を得る。

$$-CH_2-C(R^1)(CO_2R^2)(X) \quad (1)$$

(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアリール基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【特許請求の範囲】

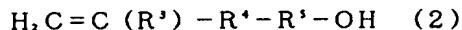
【請求項1】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として（メタ）アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体のハロゲンを水酸基含有置換基に変換することを特徴とする、末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造方法。



（式中、 R^1 は水素またはメチル、 R^2 は炭素数が1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

【請求項2】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として（メタ）アクリル系モノマーを重合することにより一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物と反応させることを特徴とする、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物が一般式2で示される化合物である請求項2記載の製造方法。

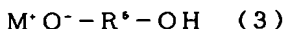


（式中、 R^3 は水素またはメチル基、 R^4 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^5 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い）

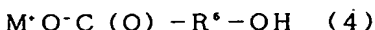
【請求項4】一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体に金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製した後、アルデヒド類またはケトン類を作用させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】金属単体が亜鉛であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体に一般式3で示す水酸基含有オキシアニオン、あるいは式4で示す水酸基含有カルボキシレートアニオンを作用させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。



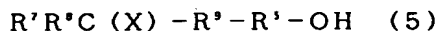
（式中、 R^6 は炭素数1～20の2価のアルキル基、炭素数6～20の2価のアリール基、または炭素数7～20の2価のアラルキル基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい、 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン）



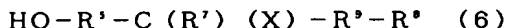
（式中、 R^6 、 M^+ は上記に同じ）

【請求項7】開始剤である有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が水酸基を有するハロゲン化物であることを特徴とする請求項1～6記載の製造方法。

【請求項8】水酸基を有するハロゲン化物が、一般式5または6で示される化合物である請求項7記載の製造方法。



（式中、 R^1 は上記に同じ、 R^7 、 R^8 は水素、または、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または、他端において相互に連結したもの、 R^9 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、 $-\text{C}(\text{O})-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^1 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、Xは上記に同じ）

【請求項9】請求項7または8記載の方法により、一方の末端に水酸基、他方の末端が一般式1で示される構造を有する（メタ）アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することのできる、同一、または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることを特徴とする、末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造方法。

【請求項10】一般式1のハロゲン末端のカップリング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物からなる群より選ばれる化合物を用いて行うことを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項11】請求項1～10記載のいずれかの方法により得られる、末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体。

【請求項12】下記の2成分：（A）末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体、（B）水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項13】（A）成分の末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体が請求項1～10のいずれかの方法で得られる末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体である請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】（B）成分の、水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物が、多価イソシアネート化合物である請求項12または13記載の硬化性組成物。

【請求項15】末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の分子量が500～50000の範囲にある請求項12～14記載の硬化性組成物。

【請求項16】請求項1～10のいずれかの方法で得られる（メタ）アクリル系重合体の末端水酸基を、アルケ

ニル基含有置換基に変換することを特徴とする、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項 17】 下記の 2 成分：(C) 請求項 16 の方法で得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D) ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項 18】 請求項 16 記載の方法で得られる(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項 19】 請求項 1~10 のいずれかの方法により得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基および水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項 20】 水酸基と反応する官能基がイソシアネート基である請求項 19 記載の製造方法。

【請求項 21】 請求項 18~20 のいずれかの方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法、該重合体を用いた硬化性組成物、ならびに、前記重合体から誘導される、末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体の製造方法、および、それらを主成分とする硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端に水酸基を有する重合体は、水酸基と反応する官能基を有する化合物、例えばイソシアネート系化合物等を硬化剤として用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。このような、水酸基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に水酸基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合

体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、水酸基を側鎖に有するものは耐候性の塗料等に利用されている。

【0004】 水酸基を分子鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に水酸基を有するものに比べて弾性等の硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によってその製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平 5-262808 には、連鎖移動剤としてヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて両末端に水酸基を有する

(メタ)アクリル系重合体を合成する方法が開示されているが、この方法で両末端に確実にアルケニル基を導入するためには、連鎖移動剤を開始剤に対して大量に用いなければならない、製造工程上問題である。また、特公平 1-19402 には、過酸化水素を開始剤とする末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法が開示されているが、この方法において両末端に確実に水酸基を導入することは困難であり、実際には、水酸基を有するビニル系モノマー(例えば、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)を共重合させる方法が採られている。さらに特開平 4-132706 には、四塩化炭素等のテロゲンを用いる(メタ)アクリル系モノマーの重合により、末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体を得、末端のハロゲンをジオール化合物、水酸基含有カルボン酸、水酸基含有アミン等の求核剤を反応させて置換することを特徴とする、末端に水酸基を有するビニル系ポリマーの製造法が開示されている。この方法においても、テロゲンの連鎖移動が十分ではないので両末端に官能基を高い比率で導入することは困難である。

【0005】 従って本発明においては、末端に水酸基を、従来の方法に比較して高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法ならびにそれらを主成分とする硬化性組成物を提供することを課題とする。また、末端の水酸基の反応性を利用して、さらに他の官能基(アルケニル基、架橋性シリル基)を導入し、それらを用いた硬化性組成物を提供することも本発明の課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題のうち、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第 8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより得られる、一般式 1 で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを水酸基含有置換基に変換することにより製造することができる。

$$-CH_2-C(R^1)(CO_2R^2)(X) \quad (1)$$

(式中、R¹は水素またはメチル、R²は炭素数が1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

このような製造法の具体例としては、例えば、有機ハロゲン化物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することによって一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ有する化合物を反応させる方法、あるいは、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製した後、アルデヒド類またはケトン類を反応させる方法、水酸基を有するオキシアニオンや水酸基を有するカルボキシレートアニオンを反応させる方法等が挙げられる。

【0007】また、該重合体は、水酸基を有するハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することによって、一方の末端に水酸基、他方の末端が一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらにハロゲンを水酸基含有置換基に変換することによっても製造することができる。さらに、上記水酸基を有するハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として、一方の末端に水酸基、他方の末端に一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することのできる、同一または異なった官能基を2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることによっても、該重合体を製造することができる。

【0008】本発明の硬化性組成物は、下記の2成分：(A)末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物、を必須成分とするものである。本発明における、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の末端水酸基を、アルケニル基含有置換基に変換することによって製造することができる。このような方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物は、下記の2成分：(C)末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D)ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とするものである。

【0009】さらに本発明における、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させること

により、また、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基と、水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応させることにより製造することができる。このような方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分として、硬化性組成物を得ることができる。

【0010】また、本発明で得られる末端に各種官能基を有する(メタ)アクリル系重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

10 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造の際に、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーを重合することにより製造される一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、水酸基含有置換基に変換することを特徴とする。



20 (式中、R¹は水素またはメチル、R²は炭素数が1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体の製造法としては例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テロゲン)として用いる重合において、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等を用いる方法が利用されてきた。しかしこの方法では両末端に確実にハロゲンを導入することは困難である。

30 【0012】この方法に対し、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614; Macromolecules, 1995, 28, 7901; Science 1996, 272, 866。あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い(Mw/Mn = 1.1~1.5)重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0013】このリビングラジカル重合では、開始剤として有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が用いられる。この重合法を用いて架橋性の(メタ)アクリル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル

化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、

$o-$, $m-$, $p-XCH_2-C_6H_4-CH_2X$, $o-$, $m-$, $p-CH_2C(H)(X)-C_6H_4-C(H)(X)CH_3$, $o-$, $m-$, $p-(CH_2)_2C(X)-C_6H_4-C(X)(CH_3)_2$,

(ただし、上の化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$RO_2C-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-CO_2R$, $RO_2C-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-CO_2R$, $RC(O)-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-C(O)R$, $RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R$,

(式中、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0~20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$XCH_2C(O)CH_2X$, $CH_2C(H)(X)C(O)C(H)(X)CH_3$, $(CH_2)_2C(X)C(O)C(X)(CH_3)_2$, $C_6H_4C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5$,

(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)

$XCH_2CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_2X$, $CH_2C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(H)(X)CH_3$, $(CH_2)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(X)(CH_3)_2$,

(上の式中、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は1~20の整数)

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X$, $CH_2C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3$, $(CH_2)_2C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_3)_2$, $o-$, $m-$, $p-XCH_2CO_2-C_6H_4-OCOCH_2X$, $o-$, $m-$, $p-CH_2C(H)(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(H)(X)CH_3$, $o-$, $m-$, $p-(CH_2)_2C(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(X)(CH_3)_2$, $o-$, $m-$, $p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X$,

(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0014】触媒としては、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、2価のニッケルが好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビビリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントリン、およびその誘導体等の配位子を添加することが有効である。また、2価の

塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することが有効である。さらに二価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($FeCl_2(PPh_3)_2$)、二価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($NiCl_2(PPh_3)_2$)も触媒として好適である。

【0015】本発明の重合において用いられる(メタ)アクリル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸- n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸- t -ブチル、(メタ)アクリル酸- n -ペンチル、(メタ)アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸- n -ヘプチル、(メタ)アクリル酸- n -オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等を挙げることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。また、必要に応じてスチレンや α -メチルスチレン、アクリロニトリル等の他のビニル系モノマーを共重合させることも可能である。

【0016】本発明の重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。また、重合は室温~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50~150℃である。末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上記の重合によって得られる、末端にハロゲン(メタ)アクリル系重合体のハロゲンの変換反応をおこなうことによって得ることができる。

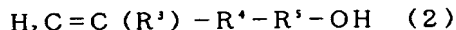
【0017】そのような方法として、まず、上記の重合により、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げられる。上記の重合では、重合末端は重合活性を保持しており、新たにビニル系モノマーを添加すれば、再び重合が進行する。従って、重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つビニル系モノマーを添加すれば、重合活性なアルケニル基部分にラジカル付加反応が起こり、水酸基はそのまま残るため、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

このような第2のモノマーは、第1の重合が終了して重

合体を単離してから、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、重合の途中で (in-situ) 添加して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、水酸基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。

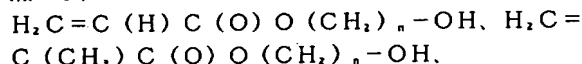
【0018】この際、このような重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物は、重合末端の数（リビング重合であるので、開始剤の開始点の数にほぼ等しい）と等しい量を添加すれば、原理的にすべての末端に一つずつの水酸基が導入されることになるが、全末端に水酸基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1～5倍用いるのがよい。5倍より多く用いると重合体の末端に高密度で水酸基が導入されることになり、期待通りの硬化物物性が得られない場合が多い。

【0019】重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式2

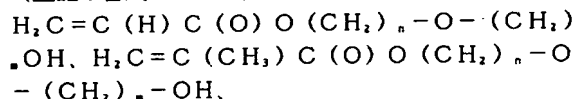


（式中、 R' は水素またはメチル基、 R'' は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^3 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）で示される化合物が挙げられる。 R'' がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、 R'' がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式2における R' としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基等のフェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ や $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

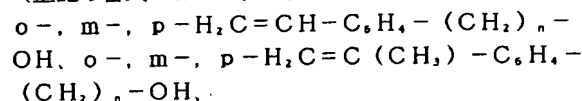
【0020】これらの中でも、入手が容易であるという点から、



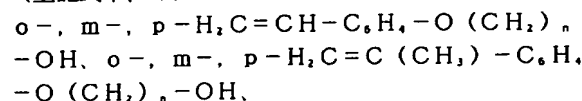
（上記の各式において、 n は1～20の整数）



（上記の各式において、 n 、 m は1～20の整数）



（上記式中、 n は0～20の整数）



（上記式中、 n は1～20の整数）が好ましい。

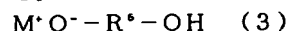
【0021】末端ハロゲンを水酸基含有置換基に変換する方法としては、ハロゲンを末端に有する（メタ）ア

リル系重合体に対し、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後に、アルデヒド類またはケトン類を反応させる方法を用いることも可能である。金属単体としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。これらのうち、生成したエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり、転移するような副反応が起こりにくいという点から亜鉛が特に好ましい。有機金属化合物の具体例としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、Grignard反応剤等の有機マグネシウム、有機アルミニウム、有機亜鉛等が挙げられる。ハロゲンを効率的にメタル化させるには、有機リチウム、有機マグネシウムを用いるのが好ましい。

【0022】アルデヒド類、ケトン類としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等である。

【0023】亜鉛とアルデヒド類またはケトン類を用いる水酸基含有置換基の導入法はいわゆる Reformatsky反応であり、特に好ましい実施の形態である。この反応においては種々の溶媒を用いることができるが、非プロトン性の溶媒が好ましく、それらの中でもテトラヒドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が特に好ましい。反応は室温～100℃の範囲で行うことができる。

【0024】末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の別の製造法としては、一般式1で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体を、一般式3で示す水酸基含有オキシアニオンと反応させる方法が挙げられる。



（式中、 R^4 は炭素数1～20の2価のアルキル基、炭素数6～20の2価のアリール基、炭素数7～20の2価のアラルキル基で、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン）

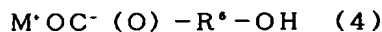
M^+ はオキシアニオンの対イオンであり、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等の4級アンモニウムイオンが例示される。

【0025】一般式3のオキシアニオンは、その前駆体であるジオール化合物に、適当な塩基を作用させることにより得ることができる。そのような前駆体としては以

下のような化合物： $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は2～20の整数)、 $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ (n は1～20の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (n は1～10の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ (n は1～6の整数)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n は1～14の整数)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (n 、 m は1～13の整数で $n+m \leq 14$)、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、メチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール、4,4'-ビフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、等が挙げられる。これらのうち、オキシアニオンの反応性がマイルドで一般式1の末端ハロゲンを選択的に置換し、かつ入手容易であるという点から、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (n は1～14の整数)が好ましい。これらジオール化合物は、式1の末端に対してモル比で1当量用いればよいが、好ましくは1～5当量である。

【0026】上記の化合物からプロトンを引き抜き式3のカルバニオンとするためには各種の塩基が使用される。これらの塩基としては：ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が例示される。前駆体であるジオールに対する塩基の使用量は、通常0.5～3.0当量であるが、好ましくは0.8～1.5当量である。上記前駆物質と塩基の反応により式3のカルバニオンを調製する際に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が用いられる。

【0027】式1の末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、一般式4で示される水酸基含有カルボキシレートアニオンを作用させることによっても、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。



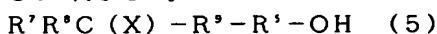
(式中、 R^* 、 M^+ は上記に同じ)

式4のカルボキシレートアニオンは、その前駆体である水酸基含有カルボン酸に適当な塩基を作用させることにより調整することができる。そのような前駆体としては以下に示す化合物： $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は1～20の整数)、 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (n は1～14の整数)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (n 、 m は1～13の整数で $n+m \leq 14$)が例示される。

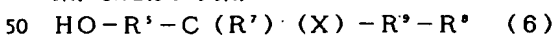
【0028】上記の化合物からプロトンを引き抜き式4のカルボキシレートアニオンとするためには、式3のオキシアニオンの調整の際に例示した塩基を好適に用いることができる。上記の水酸基含有カルボン酸に塩基を作用させると、より酸性度の高いカルボン酸のプロトンが引き抜かれ、式4のカルボキシレートアニオンが選択的に得られる。塩基の使用量は、水酸基含有カルボン酸に対して通常0.5～3.0当量であるが、好ましくは0.8～1.5当量である。

【0029】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる(メタ)アクリル系モノマーの重合において、開始剤として、水酸基を有するハロゲン化物を用いれば、一方の末端に水酸基、他の末端に式1で示されるハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンを水酸基含有置換基に変換すれば、両末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造することができる。

【0030】水酸基を有するハロゲン化物としては特に制限はないが、一般式5、または6に示す構造を有するものが好ましい。



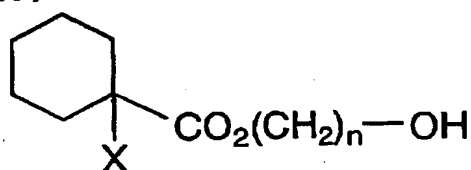
(式中、 R' は上記に同じ、 R' 、 R^* は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または、他端において相互に連結したもの、 R^* は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X は上記に同じ)
 一般式5に示す化合物の具体例としては、 XCH_2C
 $(O)O(CH_2)_n-OH$ 、 $H_2CC(H)(X)C$
 $(O)O(CH_2)_n-OH$ 、 $(H_3C)_2C(X)C$
 $(O)O(CH_2)_n-OH$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)$
 $C(O)O(CH_2)_n-OH$ 、

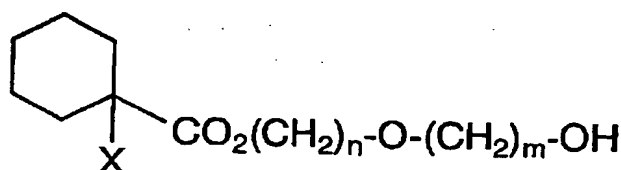
【0031】

【化1】



10

*



【0034】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、
 またはヨウ素、 n 、 m は1~20の整数)

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O$
 H 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2C(H)(X)-C_6H_4-$
 $(CH_2)_n-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2CH_2C$
 $(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-OH$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ
 素、 n は0~20の整数)

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-$
 $(CH_2)_m-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2C(H)$
 $(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-OH$ 、
 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_4-$
 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-OH$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ
 素、 n は0~20の整数、 m は1~20の整数)

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-$
 $O-(CH_2)_m-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2C$
 $(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(C$
 $H_2)_m-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2CH_2C(H)$
 $(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ 40
 H 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ
 素、 n 、 m は1~20の整数)等が挙げられる。

【0035】一般式6に示す化合物の具体例としては、
 $HO-CH_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $HO-(C$
 $H_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $HO-(CH_2)_3C$
 $(H)(X)-CO_2R$ 、 $HO-(CH_2)_4C(H)$
 $(X)-CO_2R$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ
 素、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア

*【0032】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、
 またはヨウ素、 n は1~20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-OH$ 、 H_2
 $CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-$
 OH 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(C$
 $H_2)_m-OH$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O$
 $(CH_2)_nO(CH_2)_m-OH$ 、

【0033】

【化2】

ラルキル基)

$HO-CH_2C(H)(X)-C_6H_4$ 、 $HO-(CH_2)_2$
 $C(H)(X)-C_6H_4$ 、 $HO-(CH_2)_3C(H)$
 $(X)-C_6H_4$ 、

等を挙げることができる。

【0036】水酸基を有するハロゲン化スルホン化合物
 の具体例を挙げるならば、

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-HO-(CH_2)_n-C_6H_4-SO$
 $_2X$ 、

30 (上式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は
 0~20の整数)

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-HO-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO$
 $_2X$ 、

(上式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は
 1~20の整数)等である。

【0037】水酸基を有する有機ハロゲン化物、または
 ハロゲン化スルホン化合物を開始剤として(メタ)ア
 クリル系モノマーを重合すると、片末端には水酸基が導
 入され、他の末端が一般式1で表される末端構造を有す
 る重合体を得られる。この末端のハロゲンを水酸基に変
 換する方法としては、既に述べた方法をすべて好適に用
 いることができる。

【0038】水酸基を有する有機ハロゲン化物、または
 ハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いると、
 片末端が水酸基、他の末端が式1で示されるハロゲン末
 端である重合体を得られるが、この重合体の式1のハロ
 ゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2
 個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカ
 ップリングさせることによって、末端に水酸基を有す
 る(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

【0039】式1で示される末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これらの化合物を具体的に例示するならば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン、および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2

-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、等である。

【0040】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0041】上記の各種の方法で得られる、末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体より、これを主成分とする硬化性組成物を得ることができる。この硬化性組成物は以下の2成分：(A)末端に水酸基を有する

(メタ)アクリル系重合体、(B)水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物、を必須成分とするものである。

【0042】(A)成分の末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、50000以上になると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0043】(B)成分の水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、特に限定はないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。

【0044】1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物としては従来公知のものを使用することができ、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、一方社油脂製B-45のごときトリイソシアネート、等のイソシアネート化合物、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）のごときビュレットポリイソシアネート化合物、デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業社製）のごときイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物、スミジュールL（住友バイエルウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

【0045】末端に水酸基を有する重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との配合比については特に限定されないが、例えば、イソシアネート基と末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の水酸基の比率（NCO/OH（モル比））が0.5～3.0であることが好ましく、0.8～2.0であることがより好ましい。

【0046】この発明の組成物である末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物の硬化反応を促進させるために、必要に応じて、有機スズ化合物や3級アミン等の公知の触媒を添加してもよい。有機スズ化合物の具体例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。また、3級アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン1, 6-ジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルシクロヘキサン-1-オール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、ビス（2-ジメチル

アミノエチル）エーテル、エチレングリコールビス（3-ジメチル）アミノプロピルエーテル等が例示される。

【0047】本発明における硬化性組成物に使用されるアミノプラスト樹脂としては特に限定はなく、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応物（メチロール化合物）、メラミンとホルムアルデヒドの低縮合物、それらのアルキルエーテル化合物、ならびに尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用しても構わない。末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、アミノプラスト樹脂の硬化反応を促進する目的で、バタールエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の公知の触媒を添加してもよい。

【0048】本発明の硬化性組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化合物等が挙げられ、これらは単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0049】本発明の2成分（A）、（B）、および必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0℃～100℃、好ましくは20℃～80℃である。硬化物の性状は用いる（A）成分の重合体および（B）成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0050】上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。次に、本発明の、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体は、既に述べた各種の方法により得られる、末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体の水酸基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造することができる。

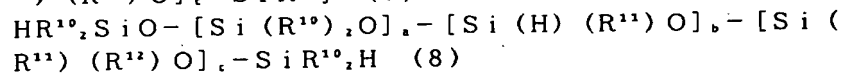
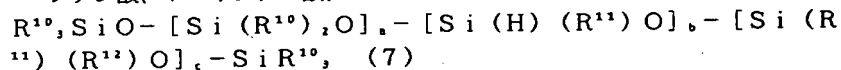
【0051】末端の水酸基をアルケニル基含有置換基に変換する方法としては特に制限はなく、各種の方法を用いることができる。例えば、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物とナトリウムメトキシドのような塩基を作用させる方法、アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を作用させる方法、（メタ）アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物を反応させる方法、アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法等が挙げられる。

【0052】アルケニル基含有ハロゲン化合物と塩基を作用させる方法において用いられるアルケニル基含有ハロ

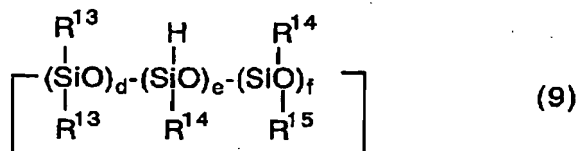
ゲン化物としては、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、4-クロロ-1-ブテン、4-ブロモ-1-ブテン、4-ヨード-1-ブテン、3-クロロ-2-メチル-1-ブテン、3-ブロモ-2-メチル-1-ブテン、3-ヨード-2-メチル-1-ブテン、等が挙げられ、塩基としては、ナトリウム、カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0053】アルケニル基含有イソシアネート化合物としては、アリルイソシアネート、ブテニルイソシアネート等が挙げられ、これら化合物を反応させる場合、水酸基とイソシアネート基の反応に通常用いられるスズ系、アミン系等の触媒を用いてもよい。アルケニル基含有酸ハロゲン化物としては(メタ)アクリル酸クロライド、3-ブテン酸クロライド、4-ペンテン酸クロライド、5-ヘキセン酸クロライド、10-ウンデセン酸クロライド等が挙げられ、実際の反応においては、トリエチルアミンやピリジン等の塩基を併用してもよい。

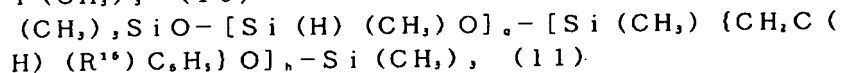
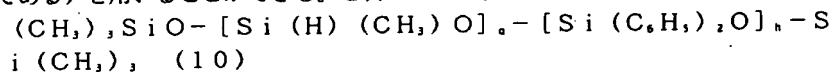
【0054】アルケニル基含有カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、1*



(式中 R^{10} および R^{11} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{12} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基、 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ の整数を示す)、一般式※30



【0058】(式中 R^{13} および R^{14} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{15} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基、 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ $3 \leq d+e+f \leq 10$ である)を用いることができる。★



(式中、 R^{16} は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 10$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)

【0059】

【化4】

* 0-ウンデセン酸等が挙げられ、実際の反応においては、p-トルエンスルホン酸等の縮合触媒を用いてもよい。上記の各種の方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物とすることができる。

【0055】この硬化性組成物は以下の2成分：

(C) 上記のいずれかの方法により得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(D) ヒドロシリル基含有化合物、を必須成分とするものである。(C) 成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(C) 成分の分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、50000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0056】(D) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式7または8で表される鎖状ポリシロキサン

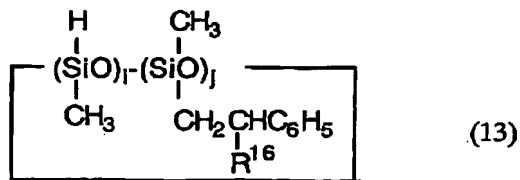
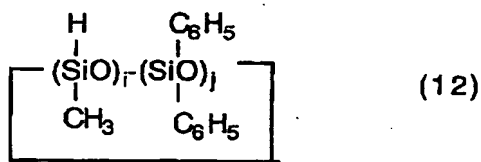
※9で表される環状シロキサン

【0057】

【化3】

★ 9では単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式10、11で示される鎖状シロキサンや、一般式12、13で示される環状シロキサンが好ましい。

21



【0060】(式中、 R^{16} は水素、またはメチル基、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基)

(D)成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、式7~13に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を

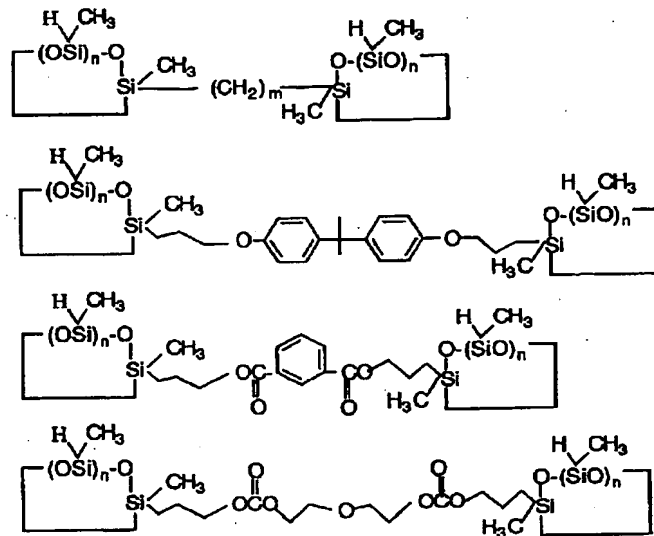
10

*ニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアルキルビスフェノールA、3,3'-ジアルキルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアルキルフタレート、ジアルキルイソフタレート、トリアルキルトリメリテート、テトラアルキルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアルキルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0061】式7~13に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン除去のしやすさ、さらには(C)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のもの好ましい。

【0062】

【化5】



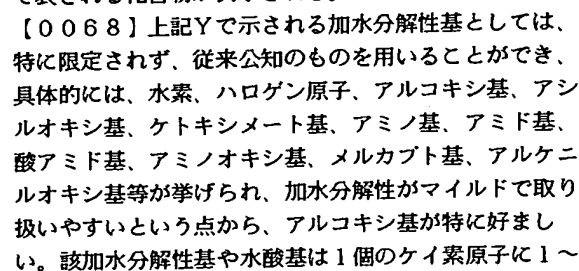
(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)

【0063】重合体(C)と硬化剤(D)は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

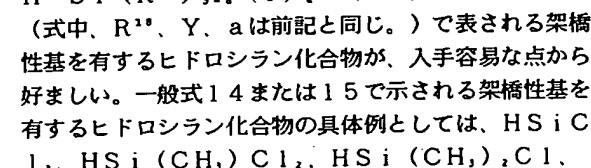
50

【0064】重合体(C)と硬化剤(D)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、

【0065】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} *



【0067】ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式14



HSi (OCH₃)_n, HSi (CH₃)_n (OCH₃)_m,
HSi (CH₃)_n OCH₃, HSi (OC₂H₅)_n, HSi
(CH₃)_n (OC₂H₅)_m, HSi (CH₃)_n OC
C₂H₅, HSi (OC₂H₅)_n, HSi (C₆H₅)_n (OC
C₂H₅)_m, HSi (C₆H₅)_n OCH₃, HSi (C₆H₅)_n
(OCH₃)_m, HSi (C₆H₅)_n (OCH₃)_m, HSi
(CH₃)_n (OC (O) CH₃)_m, HSi (CH₃)_n O
- [Si (CH₃)₂ O]₂ - Si (CH₃)₂ (OC
C₂H₅)_m, HSi (CH₃)_n [O-N=C (CH₃)₂]
, (但し、上記化学式中、C₆H₅はフェニル基を示す)
等が挙げられる。

【0070】このような架橋性シリル基を有するヒドロ
シラン化合物を、末端にアルケニル基を有する(メタ)
アクリル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化
触媒を使用することが可能で、上述のヒドロシリル化触
媒をすべて用いることができる。末端に架橋性シリル基
を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端に水酸基を
有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基お
よび水酸基と反応する官能基を併せ有する化合物を反応
させることによって得ることができる。水酸基と反応
する官能基としては、例えばハロゲン原子を有する基、
カルボン酸ハライド、カルボン酸、イソシアネート基等
が挙げられるが、化合物の入手容易性や、水酸基と反応
させる際の反応条件がマイルドで、架橋性シリル基の分
解が起こりにくい点で、イソシアネート基が好ましい。

【0071】このような、架橋性シリル基を有するイソ
シアネート系化合物としては特に制限はなく、公知のも
のを使用することができる。具体例を示すならば、(C
H₃O)₂Si-(CH₂)_n-NCO、(CH₃O)₂(C
H₃)Si-(CH₂)_n-NCO、(C₂H₅O)₂Si-
(CH₂)_n-NCO、(C₂H₅O)₂(CH₃)Si-
(CH₂)_n-NCO、(i-C₄H₉O)₂Si-(C
H₂)_n-NCO、(i-C₄H₉O)₂(CH₃)Si-
(CH₂)_n-NCO、(CH₃O)₂Si-(CH₂)_n-
NH-(CH₂)_m-NCO、(CH₃O)₂(CH₃)S
i-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、(C₂H₅
O)₂Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、
(C₂H₅O)₂(CH₃)Si-(CH₂)_n-NH-(C
H₂)_m-NCO、(i-C₄H₉O)₂Si-(CH₂)_n-
NH-(CH₂)_m-NCO、(i-C₄H₉O)₂(C
H₃)Si-(CH₂)_n-NH-(CH₂)_m-NCO、
(上記式中、n、mは1~20の整数)等が挙げられ
る。

【0072】末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系
重合体と、架橋性シリル基を有するイソシアネート化
合物の反応は、無溶媒、または各種の溶媒中で行うこと
ができ、反応温度は、0℃~100℃、好ましくは、20
℃~50℃である。この際、水酸基とイソシアネート基
の反応を促進するために既に例示したスズ系触媒、3級
アミン系触媒を使用することができる。

【0073】上記の各方法で得られた、末端に架橋性シ
リル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主
成分とする硬化性組成物にすることができる。主成分で
ある(メタ)アクリル系重合体は、単独で用いても、ま
た、2種類以上を混合して用いてもよい。また、その分
子量については特に制限はないが、500~50000
の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下である
と、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現され
にくく、また、50000以上であると、ハンドリング
が困難になる。

【0074】末端に加水分解性シリル基を有する(メ
タ)アクリル系重合体は、水分と接触すると縮合反応に
よる網目を形成し、3次元網目構造を有する硬化物(架
橋体)を与える。加水分解速度は温度、湿度、加水分解
性基の種類により異なるので、使用条件に応じて適切な
加水分解性基を選択しなければならない。また、加水分
解性シリル基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体
を保存する時には、水分との接触を可能な限り断つ必要
がある。

【0075】硬化反応を促進するために硬化触媒を添加
してもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネー
ト、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル;
ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレレート、ジブ
チル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の
有機錫化合物; オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチル
アミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエ
タノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレント
リアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、
オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミ
ン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミ
ン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグ
アニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチ
ル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、
1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7
等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩; 過
剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリア
ミド樹脂; 過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生
成物; アミノ基を有するシランカップリング剤、例え
ば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β
-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラ
ン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要
に応じて用いればよい。硬化触媒の使用量は末端に架橋
性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、
0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基
Yがアルコキシ基である場合は、この重合体のみでは硬
化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好まし
い。

【0076】主成分である末端に架橋性シリル基を有す
る(メタ)アクリル系重合体に、必要に応じて硬化触媒
を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができ
る。

る。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0~100℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

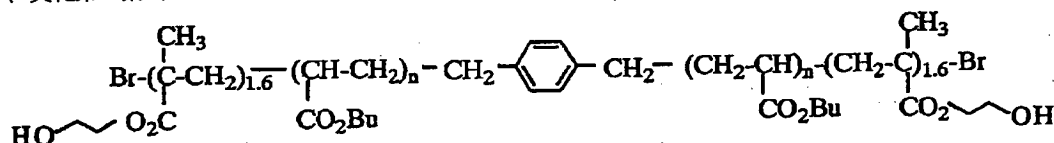
【0077】上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0078】

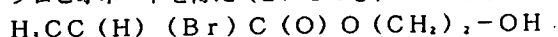
【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

実施例1

30 mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(5 mL、4.47 g、34.9 mmol)、 α, α' -ジブromo-p-キシレン(185 mg、0.70 mmol)、臭化第一銅(100 mg、0.70 mmol) *

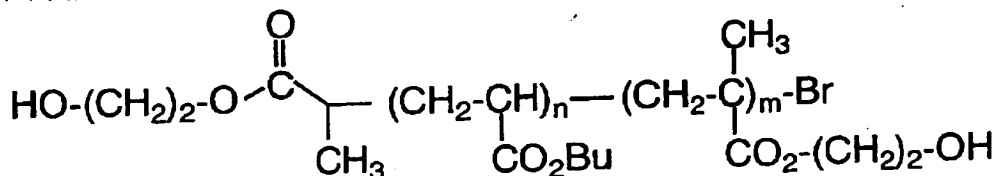


【0080】製造例1(水酸基含有開始剤の製造) 窒素雰囲気下、エチレングリコール(10.9 mL、195 mmol)とビリジン(3 g、39 mmol)のTHF溶液(10 mL)に2-ブromobutyron酸クロライド(2 mL、3.35 g、19.5 mmol)を0℃でゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸(20 mL)と酢酸エチル(30 mL)を加え、2層を分離した。有機層を希塩酸、およびブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、揮発分を減圧下留去し、粗生成物を得た(3.07 g)。この粗生成物を減圧蒸留することにより(70~73℃、0.5 mmHg)、下式に示す、ヒドロキシエチル-2-ブromobutyron酸クロライドを得た(2.14 g、56%)。



実施例2

30 mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(5 mL、4.47 g、34.9 mmol)、製造例1で得られた水酸基含有開始剤(138 mg、0.698 mmol)、臭化第一銅(100 mg、0.698 mmol) *



【0082】実施例3

*1)、2,2'-ビビリジン(326 mg、2.10 mmol)、酢酸エチル(4 mL)、アセトニトリル(1 mL)を仕込み、窒素バブリングを10分間行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、3時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(0.352 mL、364 mg、2.80 mmol)を加えて封管し、80℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20 mL)で希釈し、10%塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、下式に示す末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を4.11 g得た(82%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.45であった。また、¹H-NMR分析より、重合体1分子あたりの水酸基は平均3.2個であった。

【0079】

【化6】

*o1)、2,2'-ビビリジン(218 mg、1.40 mmol)、酢酸エチル(4 mL)、アセトニトリル(1 mL)を仕込み、窒素バブリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(0.176 mL、182 mg、1.40 mmol)を加え、100℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20 mL)で希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、下式に示す末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を4.44 g得た(収率93%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により、6100、分子量分布は1.32であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1分子あたりの水酸基は、平均3.3個であった。

【0081】

【化7】

50 実施例2において、アクリル酸-n-ブチルを10 mL

使用する以外は全く同様にして、化7に示すポリ（アクリル酸-n-ブチル）を6.96g得た（収率75%）。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により、8300、分子量分布は1.32であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1分子当たりの水酸基は、平均2.2個であった。

実施例4

実施例2において、アクリル酸-n-ブチルを7.5mL使用する以外は全く同様にして、化7に示すポリ（アクリル酸-n-ブチル）を5.75g得た（収率82%）。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により、7500、分子量分布は1.36であった。また、¹H-NMR測定により、重合体1分子当たりの水酸基は、平均2.1個であった。

実施例5

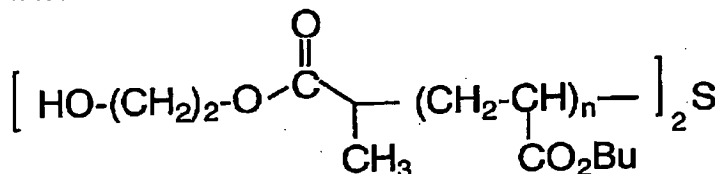
50mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル（10.94mL、9.78g、76.3mmol）、製造例1で得られた水酸基含有開始剤（301mg、1.53mmol）、臭化第一銅（219mg、1.53mmol）、2,2'-ビビリジル（476mg、3.05mmol）、酢酸エチル（8.8mL）、アセトニトリル（2.2mL）を仕込み、窒素バブリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、1.3時間反応させた。混合物を酢酸エ

*チル（20mL）で希釈し、10%塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥した後、溶媒を減圧下留去し、片末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を5.23g得た（53%）。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により3400、分子量分布は1.31であった。また、¹H-NMR分析より、重合体1分子当たりの水酸基は平均1.09個であった。

【0083】次に、攪拌子、還流冷却管を備えた50mLの3つ口フラスコに、上で得られた片末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（2.15g）、Na₂S・9H₂O（76.3mg、0.318mmol）、およびエタノール（3mL）を仕込み、還流温度で3時間攪拌した。室温に冷却した後、酢酸エチル（5mL）、10%塩酸（5mL）を加え、2層を分離した。有機層を10%塩酸とブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す両末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を1.93g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により、5700、分子量分布は1.39であった。

【0084】

【化8】



【0085】実施例6～10（硬化物の作成）

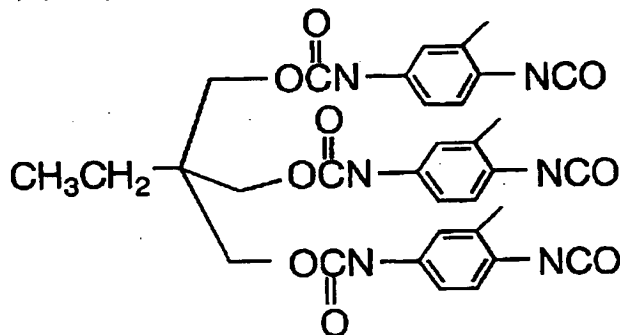
実施例1～5で得られた両末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）と、下式に示す3官能イソシアネート化合物（一方社油脂製B-45）、およびスズ系触媒（株式会社日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトネート）をよく混合した。なお、混合割合は、（メタ）アクリル系重合体の水酸基と、イソシアネート化合物のイソシアネート基がモル比で1/※

※1となる量、また、スズ系触媒は、重合体100重量部に対し、0.1重量部とした。

【0086】上記混合物を減圧下に脱泡し、型枠に流し込んで80°Cで15時間加熱硬化させた。得られた硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化から、ゲル分率を算出した。結果を表1に示した。

【0087】

【化9】



【0088】

50 【表1】

実施例	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
重合体	実施例 1 の重合体	実施例 2 の重合体	実施例 3 の重合体	実施例 4 の重合体	実施例 5 の重合体
ゲル分率 / %	71	91	62	77	89

【0089】実施例11

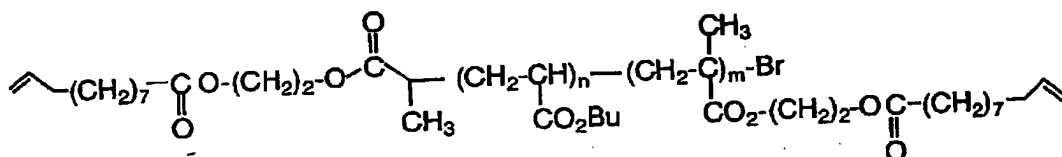
1 Lのオートクレーブを用い、実施例2の20倍のスケール（アクリル-n-酸ブチル100 g使用）にて、末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を82 g得た（75%）。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により5100、分子量分布は1.29であった。

【0090】次に、上記のようにして得られた末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（50 g）およびピリジン（10 mL）のトルエン溶液（10 mL）に、窒素雰囲気下、60℃で、10-ウンデセン酸クロリド（7.22 mL、6.81 g、33.6 mmol）を

*mol）をゆっくりと滴下し、60℃で3時間攪拌した。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮することにより、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（43 g）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により5400、分子量分布は1.3であった。また、¹H-NMR分析により、重合体1分子当たりのアルケニル基の個数は平均2.28個であった。

【0091】

【化10】



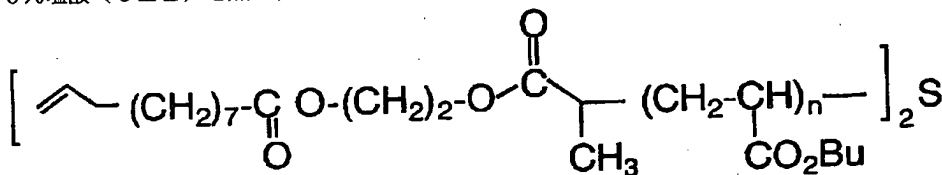
【0092】実施例12

還流冷却管と攪拌子を備え付けた50 mLの3つ口フラスコに、実施例5で得られた両末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（780 mg）、ピリジン（0.3 mL）およびトルエン（2 mL）を仕込んだ。窒素雰囲気下、10-ウンデセン酸クロリド（0.0705 mL、0.328 mmol）を60℃で滴下し、そのままの温度で3時間攪拌した。酢酸エチル（5 mL）、10%塩酸（5 mL）を加え、2層を分離し ※

※た。有機層を10%塩酸およびブラインで洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す、両末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た（560 mg）。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により、6500、分子量分布は1.31であった。

【0093】

【化11】



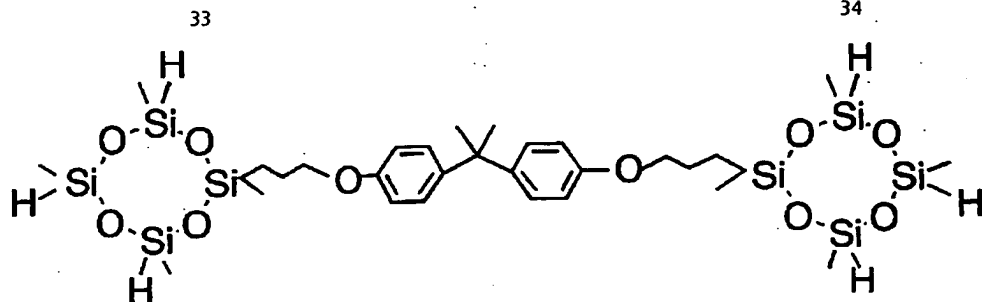
【0094】実施例13～14

実施例11、12で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）、下式に示したヒドロシリル基含有化合物、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（8.3×10⁻³ mol/Lキシレン溶液）をよく混合した。ヒドロシリル基含有化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で1

0⁻¹～10⁻³当量とした。

【0095】このようにして得られた組成物の一部を130℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定した。また、残りの組成物を減圧下に脱気し、型枠に流し込んで加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定した。結果を表2に示した【0096】。

【化12】



【0097】

10【表2】

実施例	重合体	白金触媒の使用量(モル%)	130℃におけるゲル化時間	硬化物作成条件	硬化物のゲル分率(%)
実施例13	実施例11の重合体	10 ⁻⁴	8秒	100℃ 14時間	84
実施例14	実施例12の重合体	10 ⁻³	5分	130℃ 15時間	85

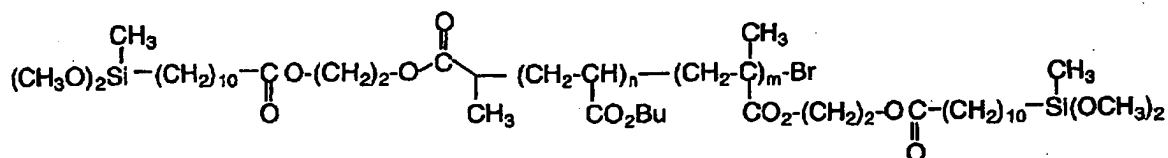
【0098】実施例15

30mLの耐圧反応容器に、実施例11で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸ブチル) (2g)、メチルジメトキシシラン(0.32mL)、オルトギ酸メチル(0.09mL、アルケニル基に対し3当量)、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(8.3×10⁻³m×

※0.1/Lキシレン溶液、アルケニル基に対し、10⁻⁴当量)を仕込み、100℃で1時間攪拌した。揮発分を減圧下留去することにより、下式に示す、両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。

【0099】

【化13】



【0100】次に、上記のようにして得られた両末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) (1g)と硬化触媒(株式会社日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトナート、30mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温で7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は78%であった。

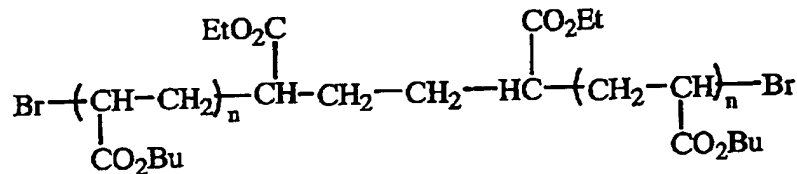
製造例2

100mLの反応器に、アクリル酸-n-ブチル(20mL、17.9g、0.140mmol)、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル(0.628g、1.74mmol)、臭化第一銅(225mg、1.57mmol)

1)、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.328mL、0.272g、1.57mmol)、トルエン(2.0mL)を仕込み、凍結脱気を行った後、窒素置換した。混合物を70℃に加熱し、45分間反応させた。この時点で、モノマーの反応率は82%であった。反応混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナのカルラムを通し、銅触媒を除き、下式に示す末端に臭素基を持つポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。生成したポリマーの数平均分子量は10200、分子量分布は1.14であった。

【0101】

【化14】



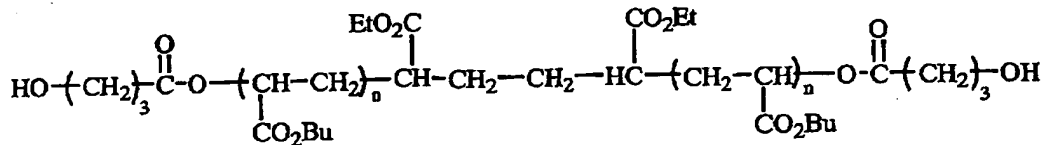
【0102】実施例16

製造例2で得られたポリ(アクリル酸-n-ブチル)
(5.00g)、4-ヒドロキシブチル酸ナトリウム塩
(0.248g、1.967mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド(10mL)中で混合し、70℃で3
時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチルで希釈し、水で洗*

* 浄後、有機層の揮発分を減圧留去することにより下式に
示す両末端に水酸基を有する重合体を得た。¹H NMR
測定により、重合体1分子あたりの水酸基数は、平均
1.66個であった。

【0103】

【化15】



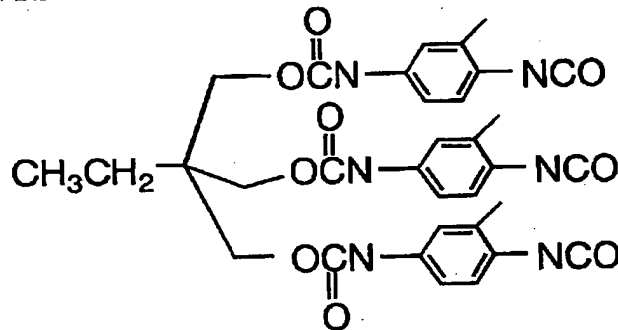
【0104】実施例17

実施例16で得られた両末端に水酸基を有するポリ(ア
クリル酸-n-ブチル)と下式に示す3官能イソシアネ
ート化合物(一方社油脂製B-45)をよく混合した。
なお、混合割合は重合体の水酸基とイソシアネート化合*

※物のイソシアネート基がモル比で1/3となる量とし
た。

【0105】

【化16】



【0106】上記混合物を減圧下に脱泡し、100℃で
24時間加熱硬化させた。得られた硬化物をトルエンに
24時間浸漬し、前後の重量変化から、ゲル分率を算出
すると97%であった。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造すること
が困難であった、末端に水酸基を高い比率で有する(メ★

★タ) アクリル系重合体を簡便に得ることができ、硬化特
性の優れた硬化性組成物を得ることができる。また、該
水酸基の反応性を利用して末端にアルケニル基あるいは
架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を簡
便に得ることができ、それぞれの末端官能性(メタ)ア
クリル系重合体から硬化特性の優れた硬化性組成物を得
ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08G 18/83

C08L 83/05

識別記号

F1

C08G 18/83

C08L 83/05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080249

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 4/00
C08F 4/06
C08F 20/12
C08G 18/62
C08G 18/83
C08L 83/05

(21)Application number : 09-325857

(22)Date of filing : 27.11.1997

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(72)Inventor : KUSAKABE MASATO
KITANO KENICHI
NAKAGAWA YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 08317195
09184684

Priority date : 28.11.1996
10.07.1997

Priority country : JP

JP

(54) PREPARATION OF (METH)ACRYLATE-BASED POLYMER HAVING HYDROXYL GROUP
AT TERMINAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a (meth)acrylate-based polymer having hydroxyl groups at terminals in high proportions, a curable composition using the polymer, a method of preparing a polymer derived from the polymer having alkenyl or cross-linkable silyl groups at terminals and a curable composition containing the same as a main component.

SOLUTION: A halogen atom in a (meth)acrylate-based polymer having a terminal structure represented by the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2\text{X})$ (wherein R_1 is H or a methyl group; R_2 is 1-20C alkyl, 6-20C aryl or 7-20C aryl; and X is Cl, Br or I), which is obtained by polymerizing a (meth)acrylate-based monomer using organic halides or halogenated sulfonyl compounds as an initiator and metal complexes having VIII, IX, X, XI-group metals of the periodic table as a central metal as a catalyst is converted to a hydroxyl group-containing substituent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. esse shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(a)]

[Claim 1] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure which is acquired by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses an initiator, the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal for an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound, and which is shown by the general formula 1 (meta) of having a hydroxyl group at the end (meta).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2)(\text{X})$ (1)

(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R1 / hydrogen or methyl, and R2] chlorine, a bromine, or iodine)

[Claim 2] An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table. The acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal (meta) is manufactured. Furthermore, the manufacture approach according to claim 1 characterized by making it react with the compound which combines and has the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 which is the compound in which the compound which combines and has the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is shown by the general formula 2.

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{OH})$ (2)

(Among the formula, hydrogen or a methyl group, and R4 may include $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (ester group) or $\text{o}-$, $\text{m}-$, and $\text{p}-$ phenylene group by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20, and, as for R5, R3 may include one or more ether linkage)

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1 characterized by making aldehydes or ketones act after making a metal simple substance or an organometallic compound act on the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) and preparing an ENORETO anion.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 4 characterized by a metal simple substance being zinc.

[Claim 6] The manufacture approach according to claim 1 characterized by making the hydroxyl-group content oxy-anion shown in the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) by the general formula 3, or the hydroxyl-group content carboxylate anion shown by the formula 4 act.

$\text{M}^+\text{O}-\text{R}_6-\text{OH}$ (3)

(M+ in which R8 may include one or more ether linkage among the formula by the divalent alkyl group of carbon numbers 1-20, the divalent aryl group of carbon numbers 6-20, or the divalent aralkyl radical of carbon numbers 7-20 is alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion)

$\text{M}^+\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_6-\text{OH}$ (4)

(The inside of a formula, R6, and M+ are the same as the above)

[Claim 7] The manufacture approach according to claim 1 to 6 characterized by being the organic halogenide which is an initiator, or the halogenide in which a halogenation sulfonyl compound has a hydroxyl group.

[Claim 8] The manufacture approach according to claim 7 that the halogenide which has a hydroxyl group is a compound shown by general formulas 5 or 6.

$\text{R}_7\text{R}_8\text{COO}-\text{R}_9-\text{R}_5-\text{OH}$ (5)

the inside of a formula, and R5 — the above — the same — R7 and R8 — hydrogen — Or the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, Or for what was mutually connected in the other end, and R9, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (ester group), $-\text{C}(\text{O})-$ (keto radical) or $\text{o}-$, $\text{m}-$, $\text{p}-$ phenylene group, and X are chlorine, a bromine, or iodine.

$\text{HO}-\text{R}_5-\text{C}(\text{R}_7)(\text{O})-\text{R}_9-\text{R}_8$ (6)

(The inside of a formula, and R5, R7, R8, R9 and X are the same as the above)

[Claim 9] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by carrying out coupling of the halogen ends using the compound which can manufacture the acrylic polymer which has the structure by which the end of a hydroxyl group and another side is shown in one end by the general formula 1 (meta), and can permute the halogen of a general formula 1 further by the approach according to claim 7 or 8, and which has a total of the same or two or more different functional groups of having a hydroxyl group at the end (meta).

[Claim 10] The manufacture approach according to claim 9 characterized by performing the coupling reaction of the halogen end of a general formula 1 using the compound chosen from the group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, the poly thiols and those salts, and an alkali-metal sulfide.

[Claim 11] The acrylic polymer which is obtained by one of approaches according to claim 1 to 10 and which has a hydroxyl group at the end (meta).

[Claim 12] The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following 2 component(A) end (meta), the hardenability constituent which uses as an indispensable component the compound which has the (B) hydroxyl group and at least two functional groups which can react.

[Claim 13] (A) The hardenability constituent according to claim 12 whose acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end of a component (meta) is an acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end obtained by one approach of claims 1-10 (meta).

[Claim 14] (B) The hardenability constituent according to claim 12 or 13 whose compound which has the hydroxyl group of a component and at least two functional groups which can react is a multiple-valued isocyanate compound.

[Claim 15] The hardenability constituent according to claim 12 to 14 which has the molecular weight of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) in the range of 500-50000.

[Claim 16] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by changing into an alkanyl radical content substituent the end hydroxyl group of the acrylic polymer obtained by one approach of claims 1-10 (meta) of having an alkanyl radical at the end (meta).

[Claim 17] The acrylic polymer which has an alkanyl radical at the end obtained by the approach of following 2 component(C) claim 16 (meta), the hardenability constituent which uses (D) hydroxyl radical content compound as an indispensable component.

[Claim 18] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to the acrylic polymer obtained by the approach according to claim 16 (meta) of having a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Claim 19] The manufacture approach of an acrylic polymer characterized by making the compound which combines and has a cross-linking silyl radical and a hydroxyl group, and the functional group that reacts react to the acrylic polymer which is obtained by one approach of claims 1-10, and which has a hydroxyl group at the end (meta) of having a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Claim 20] The manufacture approach according to claim 19 that a hydroxyl group and the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2005/11/17

functional group which reacts are isocyanate radicals.

[Claim 21] The hardenability constituent which uses as a principal component the acrylic polymer which is obtained by one approach of claims 18-20, and which has a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~esse~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a polymer guided from the manufacture approach of an acrylic polymer of having a hydroxyl group at the end (meta), the hardenability constituent using this polymer, and said polymer of having an alkanyl radical or a cross-linking silyl radical at the end, and the hardenability constituent which makes them a principal component.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer which has a hydroxyl group at the end constructs a bridge by using the compound which has a hydroxyl group and the functional group which reacts, for example, an isocyanate system compound etc., as a curing agent, and giving the hardened material which was [endurance / thermal resistance,] excellent is known. As such a principal chain frame of a polymer that has a hydroxyl group at the end, polyester system polymers, such as hydrocarbon system polymers, such as polyether system polymers, such as polyethylene oxide, and polypropylene oxide, polytetramethylene oxide, polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene, polyisobutylene, or those hydrogenation objects, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and the poly caprolactone, etc. are illustrated, and it is used for various applications based on the principal chain frame and the bridge formation format.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] What has a hydroxyl group at the end with the polymer of the vinyl system obtained according to a radical polymerization by one side of the polymer which was illustrated above, and which is obtained by ionic polymerization or condensation polymerization is hardly put in practical use yet. What the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in the above-mentioned polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and has a hydroxyl group in a side chain also in a vinyl system polymer is used for the weatherproof coating etc.

[0004] If the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the chain end (meta) can be obtained by the simple approach, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties, such as elasticity, compared with what has a hydroxyl group can be obtained. Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. Although the approach of compounding the acrylic polymer which has a hydroxyl group in both ends using the disulfide which has hydroxyl as a chain transfer agent (meta) is indicated by JP,5-262808A, in order to introduce an alkanyl radical into both ends certainly by this approach, a chain transfer agent must be used in large quantities to an initiator, and it is a production process top problem. Moreover, although the manufacturing method of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end which makes a hydrogen peroxide an initiator (meta) is indicated by JP,1-19402B, it is difficult to introduce a hydroxyl group into both ends certainly in this approach, and the approach of carrying out copolymerization of the vinyl system monomer (for example, methacrylic-acid-2-hydroxyethyl) which has a hydroxyl group in fact is taken. Furthermore, the

manufacturing method of the vinyl system polymer which has a hydroxyl group at the end which obtains the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta), and is characterized by making nucleophiles, such as a diol compound, a hydroxyl-group content carboxylic acid, and a hydroxyl-group content amine, react, and permuting the halogen of an end by the polymerization of the acrylic monomer which uses the telogen of a carbon tetrachloride etc. (meta) is indicated by JP,4-132708A. Also in this approach, since the chain transfer of a telogen is not enough, it is difficult to introduce a functional group into both ends by the high ratio.

[0005] Therefore, let it be a technical problem to offer the hardenability constituent which makes a principal component the manufacture approach of an acrylic polymer and them which have a hydroxyl group by the high ratio at the end as compared with the conventional approach (meta) in this invention. Moreover, it is also the technical problem of this invention to introduce the functional group (an alkanyl radical, cross-linking silyl radical) of further others, and to offer the hardenability constituent using them using the reactivity of the hydroxyl group of an end.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end among the above-mentioned technical problems (meta) An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table, are obtained by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal. It can manufacture by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta).



(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the alkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R1 / hydrogen or methyl, and R2] chlorine, a bromine, or iodine)

As an example of such a manufacturing method, an organic halogenide, for example An initiator, The acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal (meta) is manufactured. Furthermore, the approach to which the compound which combines and has the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is made to react. Or after making a metal simple substance or an organometallic compound act on the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 (meta) and preparing an ENORETO anion. The approach to which aldehydes or ketones are made to react, the approach to which the carboxylate anion which has the oxy-anion which has a hydroxyl group, and a hydroxyl group is made to react are mentioned.

[0007] This polymer the halogenide which has a hydroxyl group, or a halogenation sulfonyl compound Moreover, an initiator, By carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal The acrylic polymer which has the structure by which the end of a hydroxyl group and another side is shown in one end by the general formula 1 (meta) can be manufactured, and it can manufacture also by changing a halogen into a hydroxyl-group content substituent further. Furthermore, the acrylic polymer which has the structure shown in one end by the general formula 1 at the end of a hydroxyl group and another side (meta) can be manufactured by the ability making into an initiator the halogenide which has the above-mentioned hydroxyl group, or a halogenation sulfonyl compound, and this polymer can be manufactured using the same or the compound which has two or more different functional groups also by [which can permute the halogen of a general formula 1 further] carrying out coupling of the halogen ends.

[0008] The hardenability constituent of this invention uses as an indispensable component the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following two component(A) end (meta), and the compound which has the (B) hydroxyl group and at least two functional groups which can react. The acrylic polymer in this invention which has an alkanyl radical at the end (meta) can be manufactured by changing into an alkanyl radical content substituent the end hydroxyl group of

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta). The hardenability constituent which uses as a principal component the acrylic polymer which is obtained by such approach, and which has an alkanyl radical at the end (meta) uses as an indispensable component the acrylic polymer and (D) hydrosilyl radical content compound which have an alkanyl radical at the following two component(C) end (meta).

[0009] making the hydrosilane compound in this invention which has a cross-linking silyl radical in the acrylic polymer with which the acrylic polymer which has a cross-linking silyl radical at the end (meta) has an alkanyl radical at the end (meta) add furthermore — moreover, it can manufacture by making the compound which combines and has a cross-linking silyl radical, and a hydroxyl group and the functional group which reacts an end react to the acrylic polymer which has a hydroxyl group (meta). A hardenability constituent can be obtained by using as a principal component the acrylic polymer which is obtained by such approach and which has a cross-linking silyl radical at the end (meta).

[0010] Moreover, it also has the description that the acrylic polymer which has various functional groups at the end obtained by this invention (meta) has narrow molecular weight distribution.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention in the case of manufacture of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) An organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, the 8th group of the periodic table, it is characterized by changing into a hydroxyl-group content substituent the halogen of the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 manufactured by carrying out the polymerization of the acrylic (meta) monomer by making into a catalyst the metal complex which uses nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal (meta).



(For a carbon number, the alkyl group of 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20 or the alkyl radical of carbon numbers 7-20, and X are [the inside of a formula and R1 / hydrogen or methyl, and R2] chlorine, a bromine, or iodine)

In the polymerization which uses a halogenide for an end as a chain transfer agent (TEROGEN) as a manufacturing method of the acrylic polymer which has a halogen (meta), the approach using a carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, a methylene chloride, a methylene bromide, etc. is used. However, it is difficult to introduce a halogen into both ends certainly by this approach.

[0012] If the living radical polymerization studied energetically recently is used to this approach, a halogen will be introduced into an end by the high ratio (272 for example, Matyjaszewski et al., J.Am.Chem.Soc.1995, 117 and 5614, Macromolecules, 1995, 28 and 7901, Science 1998, 868J, or Sawamoto et al., Macromolecules Refer to 1995, 28 and 1721. Though these approaches are radical polymerizations, a polymerization advances in living, the narrow (Mw/Mn=1.1-1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained, and molecular weight can be freely controlled by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0013] In this living radical polymerization, an organic halogenide especially the organic halogenide (for example, the carbonyl compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position) which has reactant high carbon-halogen association, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. In order to obtain the acrylic (meta) polymer of cross-linking using this polymerization method, the organic halogenide which has two or more start points, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. As those examples, α , ω , ω , ω -p-CH₂-C₆H₄-CH₂X, α , ω , ω -p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-C(H)(X) CH₃, α , ω , ω -p-(CH₃)₂C(X)-C₆H₄-C(X) CH₃ — two (however, the inside of the upper chemical formula, C₆H₄ a phenylene group and X chlorine, a bromine, or iodine) —

RO — 2 C-CH(X)-CH₂-n-C(H)(X)-CO₂R — RO₂-C-CH₃(X)-CH₂-n-C(CH₃)(X)-CO₂R, R(CO)-C(H)(X)-CH₂-n-C(H)(X)-C(O)-R, R(CO)-C(CH₃)(X)-CH₂-n-C(CH₃)(X)-C(O)-R (for the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group or an alkyl radical, and n, the integer of 0-20 and X are [the inside of a formula, and R] chlorine, a bromine, or iodine),

XCH — two — C — (— O —) — CH — two — X — CH — three — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— H —) — (— X —) — CH — three — two CH₃ — C — (— X —)

—) — C — (— O —) — C — (— X —) CH₃ — two — C — six — H — five — C — (— H —) — (— X —) — CH₂ — n-C — (— H —) — (— X —) — C — six — H — five (among the upper formula) For X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20.

XCH₂CO₂-CH₂-n-OCOCH₂X, CH₃C(H)(X) CO₂-CH₂-n-OCOCH₂(H)(X) CH₃, and 2(CH₃) C(X) CO₂-CH₂-n-OCOCH₂(X) CH₃ — two (for the inside of the upper formula, and X, chlorine, a bromine, iodine, and n are the integer of 1-20) —

XCH — two — C — (— O —) — C — (— O —) — CH — two — X — CH — three — C — (— H —) — (— X —) — C — (— O —) — C — (— O —) — C — (— O —) — C — (— O —) — CH — three — two CH₃ — C — (— X —) — C — (— O —) — C — (— O —) — C — (— O —) — CH₃ — two — o-m-p-XCH — two — CO — two — C — six — H — four — OCOCH — 2 X o-m-p-CH — three — C — (— H —) — (— X —) — CO — two — C — six — H — four — OCOCH — (— H —) — (— X —) — CH — three — o-m-p-CH₃ — two — C — (— X —) — CO — two — C — six — H — four — OCOCH — (— X —) CH₃ — two — o-m-p-XSO — two — C — six — H — four — SO — two — X (the inside of the upper formula, and X — chlorine and a bromine —) Or iodine etc. is mentioned.

[0014] As a catalyst, the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal is used. As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, and divalent nickel are especially suitable. It illustrates concretely — if it becomes — a cuprous chloride and bromination — they are the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of an acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to raise catalytic activity, it is effective to add ligands, such as a 2 and 2'-bipyridyl and its derivative, 1, 10-phenanthroline, and its derivative. Moreover, the tris triphenyl phosphine complex (RuCl₂(PPh₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, it is effective to add aluminum alkoxides as an activator. The bis-triphenyl phosphine complex (FeCl₂(PPh₃)₂) of the iron of bivalence and the bis-triphenyl phosphine complex (NiCl₂(PPh₃)₂) of the nickel of bivalence are also still more suitable as a catalyst.

[0015] As an acrylic monomer used in the polymerization of this invention (meta), there is especially no constraint and it can use various kinds of things. If it illustrates, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHIRU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic-acid tolyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-3-methoxy butyl, acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), etc. can be mentioned. Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Moreover, it is also possible to carry out copolymerization of other vinyl system monomers, such as styrene, and alpha methyl styrene, acrylonitrile, if needed.

[0016] The polymerization of this invention can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. Moreover, a polymerization can be performed in room temperature — 200 degree C, and is 50-150 degrees C preferably. The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) can be obtained by performing the conversion reaction of the halogen of the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta) obtained by the above-mentioned polymerization.

[0017] As such an approach, first, the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 1 by the above-mentioned polymerization (meta) is manufactured, and the approach to which the compound having the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is made to react as the 2nd monomer is mentioned further. In the above-mentioned polymerization, if the polymerization end holds polymerization activity and newly adds a vinyl system monomer, a polymerization will advance again, therefore — if the vinyl system monomer having the alkanyl radical and hydroxyl group of polymerization nature is added — a polymerization — a radical addition reaction occurs in a part for an activity alkanyl base, and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

2005/11/17

8/22 ページ

2005/11/17

dodecane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3, 5-cyclohexane tricarboxylic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, A terephthalic acid, 1 and 2, 3-benzene tricarboxylic acid, 1, 2 and 4, 5-benzene tetracarboxylic acid, and the alkali-metal salt of the above-mentioned polycarboxylic acid, 1, 2-ethane dithiol, 1, 3-propane dithiol, 1, 4-butanediol, 2, 3-butanediol, 1, 5-pentane dithiol, 1, 6-hexane dithiol, 1, 7-heptane dithiol, 1, 8-octane dithiol, 1, 9-nonane dithiol, 2-mercapto ethyl ether, Para xylene - They are alpha and alpha'-dithiol, 1, 2-benzene dithiol, 1, 3-benzene dithiol, 4-benzene dithiol and the alkali-metal salt of the above-mentioned Pori thiol compounds, a sulfuration lithium, a sodium sulfide, a potassium sulfide, etc.

[0040] In case the above-mentioned polyol, polyamine, polycarboxylic acid, and the poly thiol are used, in order to promote a substitution reaction, a basic compound is used together and a lithium, sodium, a potassium, a sodium carbonate, potassium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, sodium methoxide, a potassium methoxide, tert-butoxy sodium, a tert-butoxy potassium, sodium hydride, potassium hydride, etc. are mentioned as the example.

[0041] The hardenability constituent which makes this a principal component can be obtained from the acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned approaches and which has a hydroxyl group at the end (meta). This hardenability constituent uses as an indispensable component the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the following 2 component (A) ends (meta), and the compound which has the (B) hydroxyl group and two or more functional groups which can react.

[0042] (A) The acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end of a component (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. Although there is especially no limit as molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500-50000. If the original property of an acrylic (meta) polymer is it hard to be discovered to be 500 or less and it becomes 50000 or more, hyperviscosity or solubility will become low very much, and handling will become difficult.

[0043] (B) As a compound which has the hydroxyl group of a component, and two or more functional groups which can react, although there is especially no limitation, aminoplast resin, such as a multiple-valued isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals, a methylol-ized melamine and its alkyl ether ghost, or a low condensation ghost, a polyfunctional carboxylic acid, its halogenide, etc. are mentioned into 1 molecule, for example.

[0044] As a multiple-valued isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals, a conventionally well-known thing can be used into 1 molecule. For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, Xylene diisocyanate, meta-xylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, Hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, hydrogenation tolylene diisocyanate, Hydrogenation xylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, On the other hand, isocyanate compounds, such as tri-isocyanate like the product B-45 made from shrimp fats and oils. The butyl polyisocyanate compound like SUMIJURU N (the Sumitomo Bayer urethane company make), Desmodur IL and HL (Bayer A.G. company make), the poly isocyanate compound which has an isocyanate ring like Coronate EH (Japanese polyurethane industrial company make), The adduct poly isocyanate compound like SUMIJURUL (the Sumitomo Bayer urethane company make), the adduct poly isocyanate compound like Coronate HL (Japanese polyurethane company make), etc. can be mentioned. Moreover, block isocyanate may be used. These may be used independently or may use two or more kinds together.

[0045] Although not limited especially about the compounding ratio of the polymer which has a hydroxyl group at the end, and the compound which has two or more isocyanate radicals, it is desirable that the ratios (NCO/OH (mole ratio)) of an isocyanate radical and the hydroxyl group of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) are 0.5-3.0 for example, and it is more desirable that it is 0.8-2.0.

[0046] In order to make the end which is the constituent of this invention promote the hardening reaction of the compound which has the acrylic polymer and two or more isocyanate radicals which have a hydroxyl group (meta), well-known catalysts, such as an organotin compound and

tertiary amine, may be added if needed. As an example of an organotin compound, octyltin acid tin, dibutyltin diacetate, dibutyltin diarsenate, dibutyltin mercaptide, dibutyltin thiocarbonylate, dibutyltin dimaleate, dioctyltin thiocarbonylate, etc. are mentioned. As a tertiary amine system catalyst, moreover, triethylamine, N, and N'-dimethyl cyclohexylamine, N, N, N', the N'-tetramethylethylenediamine, N and N', N'-tetramethyl propane 1, 3-diamine, N, N, N', and N - the - tetramethyl hexane 1, 6-diamine, N, N, N', and N', N'-pentamethyl diethylenetriamine - N, N, N', and N', N'-pentamethyldipropylene triamine, A tetramethyl guanidine, triethylenediamine, N, and N'-dimethyl piperazine, N-methyl morpholine, 1, 2-dimethyl imidazole, dimethylamino ethanol, Dimethylamino ethoxy ethanol, N and N, N'-trimethylaminoethyl ethanolamine, An N-methyl-N'-(2-hydroxyethyl) piperazine, N-(2-hydroxyethyl) morpholine, the screw (2-dimethylaminoethyl) ether, the ethylene glycol screw (3-dimethyl) aminopropyl ether, etc. are illustrated.

[0047] As aminoplast resin used for the hardenability constituent in this invention, there is especially no limitation and the addition reaction object (methylol compound) of a melamine and formaldehyde, the low condensates of a melamine and formaldehyde, those alkyl ether ghosts, a urea-resin, etc. are mentioned. Even if it uses these independently and they use two or more sorts together, they are not cared about. Well-known catalysts, such as Para toluenesulfonic acid and benzenesulfonic acid, may be added in order to promote the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta), and the hardening reaction of aminoplast resin.

[0048] It is not limited especially as a compound which is used for the hardenability constituent of this invention and which has two or more carboxyl groups in 1 molecule, for example, polyfunctional carboxylic acids, such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a phthalic acid, phthalic anhydride, a terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, and an itaconic acid, or the anhydride of those, these halogenides, etc. are mentioned, and these may be used independently or may use two or more kinds together.

[0049] If a curing catalyst is mixed and stiffened two components (A) of this invention, (B), and if needed, the uniform hardened material excellent in deep part hardenability will be obtained. Although there is especially no limit about hardening conditions, generally 0 degree C - 100 degrees C are 20 degrees C - 80 degrees C preferably. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer of the (A) component to be used, and the curing agent of the (B) component.

[0050] If the concrete application of the hardened material obtained from the above-mentioned constituent is mentioned, they will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electrons, a film, a molding material, an artificial marble, etc. Next, the acrylic polymer which has an alkyl radical at the end of this invention (meta) can be manufactured by changing the hydroxyl group of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta) obtained by various kinds of already described approaches into an alkyl radical content substituent.

[0051] As an approach of changing the hydroxyl group of an end into an alkyl radical content substituent, there is especially no limit and it can use various kinds of approaches. For example, the method of making alkyl radical content carboxylic acids, such as an approach on which an alkyl radical content halogenide like an alkyl chloride and alkyl radical content isocyanate compounds on which a base like sodium methoxide is made to act, such as an approach and alkyl compound isocyanate, are made to act, an approach to which alkyl radical content acid halide like acrylic acid (meta) chloride is made to react, and an acrylic acid, react to the bottom of existence of an acid catalyst etc. is mentioned.

[0052] As an alkyl radical content halogenide and an alkyl radical content halogenide used in the approach on which a base is made to act An alkyl chloride, an alkyl bromide, an alkyl iodide, a 4-chloro-1-butene, A 4-BUROMO-1-butene, a 4-iodine-1-butene, a 3-chloro-2-methyl-1-butene, A 3-BUROMO-2-methyl-1-butene, a 3-iodine-2-methyl-1-butene, etc. are mentioned. As a base Sodium, a potassium, sodium methoxide, a potassium methoxide, sodium-tert-butoxide, potassium-tert-butoxide, sodium hydride, potassium hydride, etc. are mentioned.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

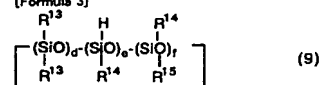
[0053] When allyl compound isocyanate, butenyl isocyanate, etc. are mentioned and it makes these compounds react as an alkyl radical content isocyanate compound, catalysts usually used for the reaction of a hydroxyl group and an isocyanate radical, such as a tin system and an amine system, may be used. As alkyl radical content acid halide, acrylic acid (meta) chloride, 3-butene acid chloride, 4-pentene acid chloride, 5-hexene acid chloride, 10-undecene acid chloride, etc. are mentioned, and bases, such as triethylamine and a pyridine, may be used together in an actual reaction.

[0054] As an alkyl radical content carboxylic acid, an acrylic acid (meta), 3-butene acid, 4-pentene acid, 5-hexene acid, 6-heptene acid, 7-octene acid, 10-undecene acid, etc. are mentioned, and condensation catalysts, such as p-toluenesulfonic acid, may be used in an actual reaction. The acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned approaches and which has an alkyl radical at the end (meta) can be used as the hardenability constituent which makes this a principal component.

[0055] This hardenability constituent is the following two components: (C) Let the acrylic polymer which is obtained by one of the above-mentioned approaches and which has an alkyl radical at the end (meta), and (D) hydroxyl radical content compound be indispensable components. (C) The acrylic polymer which has an alkyl radical at the end of a component (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. (C) Although there is especially no limit as molecular weight of a component, it is desirable that it is in the range of 500-50000. The original property of an acrylic (meta) polymer is it hard to be discovered to be 500 or less, hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 50000 or more very much, and handling becomes difficult.

[0056] (D) As a hydroxyl radical content compound of a component, there is especially no limit and it can use various kinds of things, namely, the chain-like polysiloxane expressed with general formulas 7 or 8 - R10SiO-[Si(R10)2O]n-Si(R10)2O (R11) O b-[Si(R11)2O]m-Si(R11)2O (7) HR102SiO-[Si(R10)2O]a-[Si(R10)2O]b-[Si(R11)2O]c-Si(R11)2O (8) It is the cyclosiloxane [0057] expressed with (a) for the inside R10 and R11 of a formula 0K=a<100 and b show 2<=b<100, and c shows 1 the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group, and R12 / the alkyl group of carbon numbers 1-10 or an alkyl radical, and a] the integer of 0<=c<100, and a general formula 9.

[Formula 3]



[0058] It can use (for the inside R13 and R14 of a formula, 0<=a<8 and a show 2<=a<10, and f shows the integer of 0<=f<8, and the alkyl group of carbon numbers 1-10 or an alkyl radical, and d of the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group, and R15 are 3 <=d+e+f<10). Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. The chain-like siloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with an acrylic polymer (meta) and which is shown by general formulas 10 and 11, and the cyclosiloxane shown by general formulas 12 and 13 are desirable also in these siloxanes.

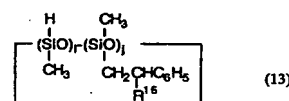
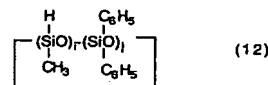
(CH3)3SiO-[Si(CH3)2O]n-[Si(C6H5)2O]m-Si(CH3)3 (10)

(CH3)3SiO-[Si(CH3)2O]n-[Si(CH3)(CH2C(H)(R16)C6H5)O]m-Si(CH3)3 (11)

(Among a formula, in hydrogen or a methyl group, and g, 2<=g<100 and h show the integer of 0<=h<100, and C6H5 show [R16] a phenyl group)

[0059]

[Formula 4]



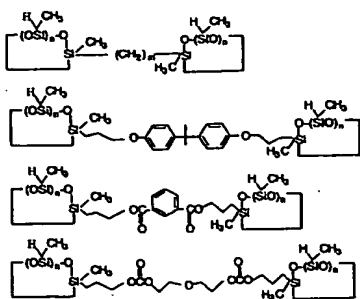
[0060] (The inside of a formula, the integer 2<=i<10 and whose j of hydrogen or a methyl group, and i R16 is 0<=j<8 and 3 <=i+j<10, and C6H5 are a phenyl group)

(D) As a curing agent which has at least two or more hydroxyl radicals of a component, the compound which is made to carry out the addition reaction of the hydroxyl radical content compound shown in formulas 7-13 to the low molecular weight compound which has two or more alkyl radicals in a molecule also after a reaction as some hydroxyl radicals remain, and is obtained can also be used further. As a compound which has two or more alkyl radicals, various kinds of things can be used into a molecule. If it illustrates, carbonate system compounds, such as ester system compounds, such as ester system compounds, such as -diaryl bisphenol A, and hydrocarbon system compound [such as 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 6-heptadiene, 1, 7-OKUTA diene, 1, 8-nonadiene, 1, and 9-deca diene,], O, and O, 3'-diaryl bisphenol A, diallyl phthalate, diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetra-allyl compound pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, will be mentioned.

[0061] This compound can be obtained by dropping slowly the alkyl radical content compound mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to the hydroxyl radical content compound of the excessive amount shown in formulas 7-13. In consideration of the compatibility to the polymer of the (C) component, the following are still more desirable among such compounds in the acquisition ease of a raw material, and the ease of carrying out of removal of the siloxane used superfluously.

[0062]

[Formula 5]



(nは2~4の整数、mは2~10の整数)

[0063] Although a polymer (C) and a curing agent (D) are mixable at a rate of arbitrariness, it is desirable that the mole ratio of an alkenyl radical and a hydrosilyl radical is in the range of 0.5-2 from the field of hardenability, and it is still more desirable that it is especially 2.5-0.4. If smaller [if a mole ratio becomes five or more, only a hardened material with inadequate hardening and small reinforcement with stickiness will be obtained, and] than 0.2, since a hydrosilyl radical [activity / in a hardened material / after / hardening] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform and a hardened material with reinforcement will not be obtained.

[0064] Although the hardening reaction of a polymer (C) and a curing agent (D) advances by mixing and heating two components, a hydrosilylation catalyst is added in order to advance a reaction more quickly. As such a hydrosilylation catalyst, radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, and a transition metal catalyst are mentioned. As a radical initiator, there is especially no limit and it can use various kinds of things. If it illustrates, G-t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl-2, 5-Jl (t-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl-2, 5-Jl (t-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl peroxide like dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha-screw (t-butylperoxy) isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, m-chloro benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, diacyl peroxide like lauroyl peroxide, Peroxy-acid ester like perbenzoic-acid-t-butyl, fault Jl carbonic acid diisopropyl, Peroxi dicarbonate [like fault Jl carbonic acid G 2-ethylhexyl], 1, and 1-Jl (t-butylperoxy) cyclohexane, 1, and 1-Jl (t-butylperoxy) - Peroxy ketal like a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane etc., is mentioned.

[0065] Moreover, as a transition metal catalyst, a complex with the thing which made support, such as a platinum simple substance, an alumina, a silica, and carbon black, distribute a platinum solid-state, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, an aldehyde, a ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned, for example. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl (PPh3)3, RhCl3, RuCl3, IrCl3 and FeCl3, AlCl3, PdCl2andH2O, NiCl2, and TiCl4 grade are mentioned. These catalysts may be used independently, and it does not matter even if it uses two or more kinds together. Although there is especially no limit as an amount of catalysts, it is good for using in the range of 10-1 to ten to 8 mol to use in the range of 10-3 - 10-6 mol often and preferably to one mol of alkenyl radicals of the (A) component. If fewer than ten to 8 mol, hardening will not fully advance. Moreover, since the hydrosilylation catalyst is expensive, it is desirable not to use ten - one or more mols.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/11/17

[0066] If a hydrosilylation catalyst is mixed and stiffened two components (C) of this invention, (D), and if needed, the uniform hardened material excellent in deep part hardenability will be obtained. Although there is especially no limit about hardening conditions, generally it is good to harden [0 degree C - 200 degrees C] at 30 degrees C - 150 degrees C preferably for 10 seconds to 24 hours. At 80 degrees C - 150 degrees C elevated temperature, what is hardened in a short time of 10 seconds - about 1 hour is obtained especially. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer of the (C) component to be used, and the curing agent of the (D) component. If the concrete application of the hardened material obtained from this constituent is mentioned, they will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electronics, a film, a gasket, various molding materials, an artificial marble, etc. The acrylic polymer in this invention which has a cross-linking silyl radical at the end (meta) can be manufactured by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end obtained by the above-mentioned various approaches (meta). All the things obtained by the already explained approach as an acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) can be used suitably.

[0067] As a hydrosilane compound, especially a limit is general formula 14H-[Si(R17)2-b(Y) bO] m-Si(R18) 3-a(Y) a, when a typical thing is shown, although there is nothing, (14) the inside of a formula, and R17 and R18 - each - the alkyl group of carbon numbers 1-20 - An aryl group, an aralkyl radical, or (R) 3SiO - (R') is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' - being the same - differing - when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R17 or two or more R 18 exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ, a is 0, 1, and 2, Or 3 Moreover, b shows 0, 1, or 2, m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+m+b=1. The compound expressed is illustrated.

[0068] The point of it not being limited, but being able to use a well-known thing conventionally especially as a hydrolysis nature machine shown by Above Y, and hydrogen, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI mests radical, the amino group, an amide group, an acid-amide radical, an amino oxy-radical, a sulphydryl group, an alkenyloxy radical, etc., specifically being mentioned, and hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to especially an alkoxy group is desirable. This hydrolysis nature machine and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 range, and total of a+m+b, i.e., a hydrolysis nature machine, has the desirable range of 1-5. When a hydrolysis nature machine and a hydroxyl group join together in [two or more] a reactant silicon radical, even if they are the same, they may differ. The number of the silicon atoms which constitute a cross-linking silicon compound one, and although they may be two or more pieces, in the case of the silicon atom connected by siloxane association, there may be to about 20 pieces.

[0069] As an example of R17 or R18 in a general formula 14, aralkyl radicals, such as aryl groups, such as cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl radical, and a phenyl group, and benzyl, the Tori organosilyl group shown by 3SiO- whose R' is a methyl group, a phenyl group, etc. (R) are mentioned, for example. Also in these hydrosilane compound, it is general formula 15 H-Si(R18) 3-a(Y) a especially, (15) (-R18, Y, and a are the same as the above general formula) - the hydrosilane compound which has the cross-linking radical expressed - acquisition - it is desirable from an easy point. As an example of a hydrosilane compound of having the cross-linking radical shown by general formulas 14 or 15 HSiCl3, HSi(CH3) Cl2, HSi(CH3)2Cl, HSi 3 HSi (OCH3) (CH3) 2 HSi (OCH3) (CH3) 2OCH3 - HSi 3, HSi (CH3) (OC2H5)2, HSi(CH3)2OC2H5, HSi (OC3H7)3 and HSi (CH3) (OC3H7)2, HSi(CH3)2OC3H7, HSi (C6H5) (OCH3)2, HSi (C6H5)2 (OCH3), (OC2H5)2 (CH3) (OC (O) CH3)2, HSi(CH3)2O-[Si(CH3) 2O]2-Si (CH3) (OCH3)2, HSi(CH3) [O-N-C(CH3)2] 2 (however, C6H5 show a phenyl group among the above-mentioned chemical formula), etc. are mentioned. [0070] In case the hydrosilane compound which has such a cross-linking silyl radical is made to

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/11/17

add to the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta), it is possible to use a hydrosilylation catalyst and all above-mentioned hydrosilylation catalysts can be used. The acrylic polymer which has a cross-linking silyl radical at the end (meta) can be obtained also by making the compound which combines and has a cross-linking silyl radical and a hydroxyl group, and the functional group that reacts an end react to the acrylic polymer which has a hydroxyl group (meta). Although the radical and carboxylic-acid halide which have a halogen atom, for example, a carboxylic acid, an isocyanate radical, etc. are mentioned as a hydroxyl group and a functional group which reacts, the acquisition ease of a compound and the reaction condition at the time of making it react with a hydroxyl group are mild, it is the point that decomposition of a cross-linking silyl radical cannot take place easily, and an isocyanate radical is desirable.

[0071] As an isocyanate system compound which has such a cross-linking silyl radical, there is especially no limit and it can use a well-known thing. If an example is shown, 3(CH3O) Si-(CH2) n-NCO, 2(CH3) Si-(CH2) n-NCO, 3(C2H5O) Si-(CH2) n-NCO, (CH3O) 2(CH3) Si-(CH2) n-NCO, 3(C3H7O) Si-(CH2) n-NCO, (C2H5O) 2(CH3) Si-(CH2) n-NCO, 3(CH3O) Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, (C3H7O) 2(CH3) Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, (CH3O) 3Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, (C2H5O) 2(CH3) Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, (C3H7O) 2Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, 2(C3H7O) (CH3) Si-(CH2) n-NH-(CH2) n-NCO, etc. are mentioned (the inside of the above-mentioned formula, and n and m are the integer of 1-20).

[0072] The reaction of the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end (meta), and the isocyanate compound which has a cross-linking silyl radical can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents, and 0 degree C - 100 degrees C of reaction temperature are 20 degrees C - 50 degrees C preferably. Under the present circumstances, in order to promote the reaction of a hydroxyl group and an isocyanate radical, the tin system catalyst and tertiary amine system catalyst which were already illustrated can be used.

[0073] The acrylic polymer which was obtained by the above-mentioned all directions method and which has a cross-linking silyl radical at the end (meta) can make this the hardenability constituent used as a principal component. The acrylic polymer which is a principal component (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. Moreover, although there is especially no limit about the molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500-50000. The original property of an acrylic (meta) polymer is it hard to be discovered that molecular weight is 500 or less, and handling becomes it difficult that it is 50000 or more.

[0074] If the acrylic polymer which has a hydrolysis nature silyl radical at the end (meta) contacts moisture, it will form the mesh by the condensation reaction, and it gives the hardened material (bridge formation object) which has the three-dimension network structure. Since a hydrolysis rate changes with classes of temperature, humidity, and hydrolysis nature machine, a suitable hydrolysis nature machine must be chosen according to a service condition. Moreover, when saving the acrylic polymer which has a hydrolysis nature silyl radical at the end (meta), it is necessary to sever contact for moisture as much as possible.

[0075] A curing catalyst may be added in order to promote a hardening reaction. As a condensation catalyst, titanate; dibutyl tin JIRAU resins, such as tetrabutyl titanate and tetra-propyl titanate, Organic tin compounds, such as dibutyltin maleate, dibutyl tin diacetate, tin octylate, and naphthene-acid tin; Lead octylate, A butylamine, an octyl amine, dibutyl amine, monoethanolamine, Diethanolamine, triethanolamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, an oleyl amine, an octyl amine, cyclohexylamine, Benzylamine, diethylamine propylamine, xylene diamine, Triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2 and 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, A morpholine, N-methyl morpholine, Low-molecular-weight polyamide resin obtained from the amine system compounds of 1 and 3-diazabicyclo (5, 4, 6) undecene-7 grade, or those polyamide and polybasic acid of carboxylate over: superfluos polyamide and the resultant; amino group of an epoxy compound What is necessary is just to use one sort of silanol catalysts, or two sorts or more with well-known the silane coupling agent which it has, for example, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminomethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc. If needed. As for the amount of the curing catalyst used, it is desirable to use it for an end at 0 - 10 % of the weight to the acrylic polymer which has a cross-linking silyl radical (meta).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/11/17

When the hydrolysis nature machine Y is an alkoxy group, it is desirable to use a curing catalyst only with this polymer, since the cure rate is slow.

[0076] If the end which is a principal component is made to mix and harden a curing catalyst to the acrylic polymer which has a cross-linking silyl radical (meta) if needed, a uniform hardened material can be obtained. Although there is especially no limit as hardening conditions, generally 0-100 degrees C is 1 hour - about one week at 10-50 degrees C preferably. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer to be used.

[0077] As a concrete application of the hardened material obtained from the above-mentioned constituent, a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electronics, a film, a molding material, an artificial marble, etc. can be mentioned.

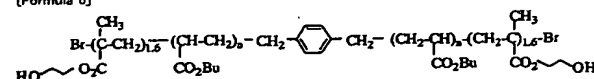
[0078]

[Example] Although the concrete example of this invention is shown below, this invention is not limited to the following example.

To the proof-pressure reaction container of example 130mL, it is acrylic-acid-n-butyl (5 mL, 4.47g, 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-para xylene (185mg, 0.70mmol(s) and bromination - a first copper (100mg, 0.70mmol), 2, and 2'-bipyridyl (326mg, 2.10mmol), ethyl acetate (4mL), and an acetonitrile (1mL) were taught, and after the line removed dissolved oxygen for 10 minutes, the sealed tube of the nitrogen bubbling was carried out. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 3 hours. The reaction container was returned to the room temperature, the sealed tube of the methacrylic-acid-2-hydroxyethyl (0.352mL, 384mg, 2.80mmol) was added and carried out, and it was made to react at 80 degrees C for 2 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and the hydrochloric acid washed once by brine 3 times 10%. After drying an organic layer by Na2SO4, the solvent was distilled off under reduced pressure and 4.11g (acrylic-acid-n-butyl) of Pori which has a hydroxyl group at the end shown in a bottom type was obtained (82%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5900, and molecular weight distribution were 1.45. Moreover, the number of the hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 3.2 from 1 H-NMR analysis.

[0079]

[Formula 6]



[0080] The example 1 (manufacture of a hydroxyl-group content initiator) of manufacture 2-BUROMO propionyl chloride (2mL, 3.35g, 19.5mmol) was slowly dropped at the THF solution (10mL) of ethylene glycol (10.9mL, 195mmol) and a pyridine (3g, 39mmol) at 0 degree C under nitrogen-gas-atmosphere mind. The solution was stirred at temperature as it is for 2 hours. Dilute hydrochloric acid (20mL) and ethyl acetate (30mL) were added, and it separated two-layer. After washing the organic layer by dilute hydrochloric acid and brine and drying by Na2SO4, volatile matter was distilled off under reduced pressure and rough ***** was obtained (3.07g). The hydroxyethyl-2-BUROMO propionate shown in (70-73 degrees C, 0.5mmHg), and a bottom type was obtained by carrying out vacuum distillation of this rough product (2.14g, 56%). In the proof-pressure reaction container of H3cc(H) (Br)C(O) OCH2-2-OH example 230mL, Acrylic-acid-n-butyl (5mL, 4.47g, 34.9mmol), bromination - a first copper (100mg, 0.698mmol), 2, and 2'-bipyridyl (218mg, 1.40mmol), ethyl acetate (4mL), and an acetonitrile (1mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing nitrogen bubbling and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 2 hours. The reaction container was returned to the room temperature, methacrylic-acid-2-hydroxyethyl (0.176mL, 182mg, 1.40mmol) was added, and it was made to react at 100 degrees C for 2 hours.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/11/17

[Formula 7]



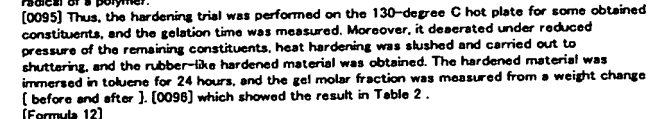
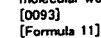
2005/11/17



[0099] 82g (acrylic-*n*-butyl) of Pori which has a hydroxyl group at the end on a 20 times as many scale (acrylic-*n*-butyl 100g use) as an example 2 was obtained using the autoclave of example 111L (75%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the obtained polymer was 5100, and molecular weight distribution were 1.29.

[0100] Next, 10-undecene acid chloride (7.22mL, 8.81g, 33.6mmol) was slowly dropped at Pori (acrylic-*n*-butyl) (50g) which was dissolved in 100mL of THF in a 250mL three-necked round-bottomed flask above, and 100mL of a pyridine (10mL) at 60 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and it stirred at 60 degrees C for 3 hours. The generated white solid-state was filtered and the organic layer was washed by dilute hydrochloric acid and brine. The organic

2005/11/17

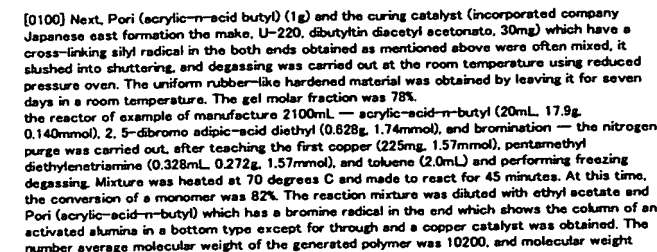


[FOIA(b)(7)(D)]



[0098] Pori which has an alkanyl radical in the both ends obtained in the example 11 by the proof-pressure reaction contains of example 1530mL (butyl acrylate) (2g), methyl diethoxysilane (32mL), ORUTOGI acid methyl (0.09 mL) it is 1, 1 and 3 of 3eq and zerovalent platinum and 3-tetramethyl to an alkanyl radical. - 1 and 3-divinyl disiloxane complex (it is 10 - 4eq to a 8.3x10-8 mol/L xylene solution and an alkanyl radical) was taught, and it stirred at 100 degrees C for 1 hour. By distilling off volatile matter under reduced pressure, 2g (acrylic-*acid*-n-butyl) of Pori which is shown in a bottom type and which has a methyl dimethoxy silyl radical in both ends was obtained.

[0099]

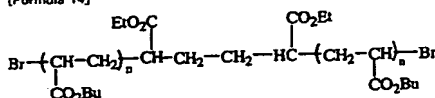


2005/11/17

distribution were 1.14.

[0101]

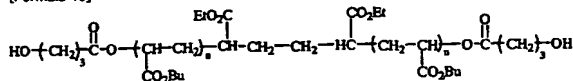
[Formula 14]



[0102] Pori (acrylic-acid-n-butyl) (5.00g) and 4-hydroxy butyl acid sodium salt (0.248g, 1.987mmol) which were obtained in the example 2 of example 16 manufacture were mixed in N,N-dimethylacetamide (10mL), and it stirred at 70 degrees C for 3 hours. The reaction solution was diluted with ethyl acetate and the polymer which has a hydroxyl group in the both ends which show the volatile matter of an organic layer in a bottom type by carrying out reduced pressure distilling off was obtained after washing with water. By ¹H NMR measurement, the number of hydroxyl groups per polymer 1 molecule was an average of 1.66 pieces.

[0103]

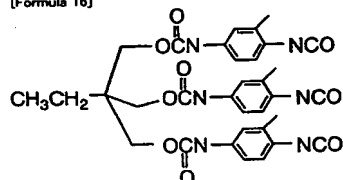
[Formula 15]



[0104] 3 organic-functions isocyanate compound (on the other hand product B-45 made from shrimp fats and oils) shown in Pori (acrylic-acid-n-butyl) which has a hydroxyl group in the both ends obtained in the example 17 example 16, and a bottom type was often mixed. In addition, the mixed rate was made into the amount from which the hydroxyl group of a polymer and the isocyanate radical of an isocyanate compound are set to one third by the mole ratio.

[0105]

[Formula 16]



[0106] Degassing was carried out to the bottom of reduced pressure of the above-mentioned mixture, and heat hardening was carried out at 100 degrees C for 24 hours. It was 97%, when the obtained hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was computed from a weight change [before and after].

[0107]

[Effect of the Invention] According to this invention, manufacturing until now can obtain the difficult acrylic polymer which has a hydroxyl group by the high ratio at the end (meta) simple, and it can obtain the hardenability constituent which was excellent in the hardening property. Moreover, the acrylic polymer which has an alkenyl radical or a cross-linking silyl radical at the end using the reactivity of this hydroxyl group (meta) can be obtained simple, and the

hardenability constituent which was excellent in the hardening property can be obtained from each end functionality (meta) acrylic polymer.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: Small prints

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.